

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550014

研究課題名(和文)超低温化学スパッタリング法が切り開く含遷移金属活性種研究の新局面

研究課題名(英文)Spectroscopic study on the reactive transition-metal species developed by the chemical sputtering method at very low temperature

研究代表者

岡林 利明 (Okabayashi, Toshiaki)

静岡大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70224045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：超低温化学スパッタリング法をにより気相中に生成させた含遷移金属活性種を、高いエネルギー分解能を誇るミリ波分光法を用いて観測し、それらの詳しい物理化学的性質を明らかにした。研究対象としては(1)チオラート保護遷移金属ナノクラスターのモデルとしての貴金属一硫化物・一水硫化物、(2)もっとも単純な有機貴金属活性種のひとつである貴金属モノアセチリド、(3)触媒として重要な10族金属の一ハロゲン化物、を中心とした。それぞれの化学種について分子構造、結合性、不対電子分布などに関する、詳しい情報を得た。

研究成果の概要(英文)：Reactive transition-metal species, which were generated by the chemical sputtering method at very low temperature, were observed by millimeter-wave spectroscopy to reveal their physico-chemical properties. We mainly studied on the following species, (1) transition-metal monosulfides and monohydrosulfides as the first model for the thiorate-stabilized metal-nanocluster, (2) transition-metal monoacetylides as the simplest organometallics, (3) the group-10-metal monohalides as the simplest model for the single bond on the group-10-metallic catalyst. For these species, the physico-chemical properties, such as molecular structure, bond character, and unpaired electron distribution, were explored in detail.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：含遷移金属活性種 高分解能分光 スパッタリング 金属-硫黄間結合

## 1. 研究開始当初の背景

含遷移金属活性種とは、遷移金属を含む数個から数十個の原子からなるナノクラスターやラジカル種のうち、その反応活性が非常に高い化学種の総称である。これらナノスケールの世界では構成原子数がわずかに1原子変化しただけでも、その物理化学的性質は劇的に変化し、バルク相とは全く異なる構造や機能が発現することから注目を浴び、最近ではこの分野に対して膨大な人的・物的資源が投入され、いまや巨大な研究分野(いわゆるビッグサイエンス)を形成するまでとなっている。

## 2. 研究の目的

しかし、これらの研究分野は無限に広がる含遷移金属活性種の世界のごく一部に集中しているのも事実である。たとえば、化学的・熱力学的に高い安定性を示す化学種(例えば魔法数クラスター)については、機能性ナノ材料(電子/発光/磁気デバイスや機能性ナノ触媒など)として大きな潜在能力を持っていることから多数の研究者の目に留まっているが、逆に化学的・熱力学的に不安定な活性種については詳しいことはあまり知られていない。このような含遷移金属活性種はどのような性質を持つのであろうか? それらの中に、我々の常識を変える特異な性質をもった化学種は存在するだろうか? 本研究では、この興味に応えるべく、新奇含遷移金属活性種の検出とその物理化学的性質の解明を目指した。

## 3. 研究の方法

スパッタリング法とは、放電等によって生じたイオンを電場によって加速したのちターゲットと呼ばれる固体物質にぶつけ、その構成物質を気相にたたき出す反応である。この反応は融点数千度といった高融点の物質を室温において気化させることができるため、工業的にも様々な機能性薄膜の製造などに広く利用されている。しかし、工業的には清浄な

ターゲットを超高真空下でスパッタリングを行う物理スパッタリングが行われることが多い。これは、物理スパッタリングが比較的単純なメカニズムで起きており、その反応を制御しやすいからである。一方、ターゲットと試料ガスとの反応を利用した化学スパッタリングの場合は、ターゲット表面での化学反応での化学反応が絡むために系が「汚く」なることが多く、表面の微細加工など以外では避けられることが多かった。我々はこの欠点を逆に積極的に利用して含遷移金属活性種を生成する方法(超低温化学スパッタリング法)を開発し、様々な活性種の研究を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 遷移金属硫化物・水硫化物

むき出しの状態では不安定な遷移金属クラスターであっても、周りに保護基を導入することにより単離可能なものがあることが知られている。その代表例の一つが多数のチオラートにより保護された貴金属クラスターである。また、硫黄はナノクラスター同士を架橋する際にも重要な原子であり、これらの技術はナノクラスターを使った機能性材料探索において欠くことができない技術となっている。

そこで、本研究では銀・金・白金における貴金属-硫黄間結合の理解のために、そのもっとも単純なモデルである、金属-硫化物(AgS, AuS, PtS)および金属-水硫化物(AgSH, AuSH)について、マイクロ波分光法を用いた研究を行った。これらの活性種は、ステンレス陰極上に置いた金属板から、アルゴンで希釈した硫化水素ガスを用いてスパッタリング反応を行い、気相中に生成させた。また、AgSHとAuSHに対しては、レーザーアブレーションを用いてFTMW分光法による観測も行い、そのデータも併せて解析を行った。その結果、これらの活性種は共有結合性の強い結合を形成していること確認された。また、Ag, Auの活性種では水硫化物の水素が

取れることで、金属 - 硫黄間の結合が強化されることが分かった。

#### (2) 遷移金属モノアセチリド

金属アセチリドとは、アセチレン結合を含む塩類似炭化物(MCCM, MCCH, MCCR [M=Metal], etc.)の総称である。これら金属アセチリドは有機合成反応における反応剤として使われるだけでなく、ある種の反応中で中間体としても存在していると考えられている。特に、両端に貨幣金属[M=Cu, Ag, Au]のついたアセチリドMCCMは爆発性の分子として古くから研究されてきた。また、三重結合の片側に炭化水素基のついた貨幣金属アセチリドも有機合成で有用であると考えられている。

しかしながら、これら貨幣金属アセチリド単体での詳しい性質はよくわかっていない。金属アセチリドの中で最も簡単な構造を持つものが、金属モノアセチリドMCCHである。一般にMCCHの多くは不安定であり実験的な検出は難しいが、貨幣金属(Cu, Ag, Au)の場合は1価の結合を作る際に準閉殻構造をとるため安定性が高く、比較的容易に検出できる可能性がある。

そこで、我々はAgCCHとAuCCHの回転スペクトルを観測しその詳しい物理化学的性質を得ることを目的とした。これらの活性種は、ステンレス陰極上に置いた金属板から、アルゴンで希釈したアセチレンガスを用いてスパッタリング反応を行い、気相中に生成させた。また、レーザーアブレーションを用いてFTMW分光法による観測も行い、そのデータも併せて解析を行った。解析の結果、これらの活性種では金属とCCH基との間の 供与-逆供与の影響によりにより、典型金属のアセチリドとはかなり異なった結合性をもつことが分かった。

#### (3) 第10族金属ハロゲン化物

Ni, Pd, Ptが属する10族金属は、特に触媒

として利用価値が高く、石油代替資源から種々の化学原料を合成する際の触媒、燃料電池触媒、自動車排気ガス浄化用の三元触媒などとして広く利用されている。このような触媒表面での反応を理解するための一つの手段として、一金属一配位子からなるM-X型分子の分光学的研究がある。それらの中でも金属-ハロゲン化物は、金属-非金属間が最も単純な結合である単結合により構成されている点で興味深い。我々はこれまでに、主にNiX (X=F, Cl, Br, I)の研究を行ってきたが、今回それをPdX (X=F, Cl)とPtX (X=F, Cl) について拡張し、それらの比較を通して様々な物理化学的性質について議論した。

これらの活性種は、ステンレス陰極上に置いた金属板から、アルゴンで希釈した試料ガス(フッ化物についてはCH<sub>4</sub>、塩化物についてはCl<sub>2</sub>)を用いてスパッタリング反応を行い、気相中に生成させた。解析の結果、PdX (X=F, Cl)の電子基底状態は<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>状態であり、同じPtX (X=F, Cl) が NiXと同じ<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>基底状態を持つのと対照的であることがわかった。また、NiとPtでは配位子がF Cl Br I CN Hと変化すると電子基底状態が<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>状態から<sup>2</sup>Δ<sub>5/2</sub>状態に変化するが、PdF PdCNでは同じ<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>状態を保っていた。

#### (4) FTMW法による活性種研究

高い分解能を持つフーリエ変換マイクロ波 (FTMW)分光法は、本研究の中心的な手法であるミリ波分光法と対をなす分光法であり、両者は活性種に対する相補的な情報を与える。我々は、上で述べた AgSH, AuSH, AgCCH, AuCCH のほか、AgCN, AuCN, AgOH, CoNO, CoCOといった活性種についてもFTMWスペクトルを観測し、既報のミリ波分光のデータと合わせて、より詳しい物理化学的性質を明らかにした。また、H<sub>2</sub>S-AuSH錯体を分光学的に初めてとらえ、金クラスター

のチオラートによる安定化の理解に向けて、新たな手がかりをつかんだ。

また、含遷移金属活性種観測のために、我々のFTMW分光器は恒常的に高感度化が図られており、そのことが関連分野の研究者との共同研究につながった。大気化学分野においては、大気中ヨウ素反応の関連分子種であるCH<sub>2</sub>ICl, CH<sub>2</sub>IBr に関する詳しい知見を得た。星間化学分野では鎖状アルコールHC<sub>4</sub>OHの観測に成功し、電波望遠鏡による星間空間での探索を行った。さらに、もっとも単純な水素結合系の一つである van der Waals分子錯体 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oの観測にも成功した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

“Fourier-transform microwave spectroscopy of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O complex”, Kensuke Harada, Keiichi Tanaka, Hirofumi Kubota, Toshiaki Okabayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **605-606**, 67-70 (2014), 査読有  
DOI:10.1016/j.cplett.2014.04.059

“Microwave spectroscopy of AgCCH and AuCCH in the X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> states”, Toshiaki Okabayashi, Hirofumi Kubota, Mitsunori Araki, and Nobuhiko Kuze, *Chem. Phys. Lett.*, **577**, 11-15 (2013), 査読有  
DOI:10.1016/j.cplett.2013.05.027

“Microwave spectroscopy of silver hydrosulfide AgSH”, Toshiaki Okabayashi, Takuya Yamamoto, Den-ichiro Mizuguchi, Emi Y. Okabayashi, and Mitsutoshi Tanimoto,

*Chem. Phys. Lett.*, **551**, 26-30 (2012), 査読有

DOI:10.1016/j.cplett.2012.08.067

“Millimeter- and submillimeter-wave spectra of platinum monosulfide (PtS) in the X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup><sub>0</sub> state”, Toshiaki Okabayashi, Takuya Yamamoto, Taku Kurahara, Den-ichiro Mizuguchi, Shohei Mizuno, and Mitsutoshi Tanimoto, *J. Mol. Spectrosc.*, **278**, 7-10 (2012), 査読有  
DOI:10.1016/j.jms.2012.07.002

“Microwave spectroscopy of platinum monofluoride and platinum monochloride in the X <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> states”, Toshiaki Okabayashi, Taku Kurahara, Emi Y. Okabayashi, and Mitsutoshi Tanimoto, *J. Chem. Phys.*, **136**(17), 174311-1-9 (2012), 査読有  
DOI:10.1063/1.4709487

“A Search for Interstellar Carbon-chain Alcohol HC<sub>4</sub>OH in Star-forming Region L1527 and Dark Cloud TMC-1”, Mitsunori Araki, Shuro Takano, Hiromochi Yamabe, Naohiro Koshikawa, Koichi Tsukiyama, Aya Nakane, Toshiaki Okabayashi, Arisa Kunitatsu, and Nobuhiko Kuze, *Astrophys. J.*, **744**(2), 163-1-4 (2012), 査読有  
DOI:10.1088/0004-637X/744/2/163

“Fourier transform microwave and millimeter-wave spectroscopy of chloroiodomethane, CH<sub>2</sub>ICl”, S. Bailleux, H. Ozeki, S. Sakai, T. Okabayashi, P. Kania, and D. Duflot, *J.*

*Mol. Spectrosc.*, **270**(1), 51-55 (2011), 査  
読有 DOI:10.1016/j.jms.2011.09.002

[学会発表](計 20 件)

“Fourier-Transform Microwave and  
Millimeterwave Spectroscopy of CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>  
in its Ground Vibrational State”,  
Kotomi Taniguchi, Shohei Sakai,  
Hiroyuki Ozeki, Toshiaki Okabayashi,  
William C. Bailey, Denis Dufлот,  
Stephane Bailleux, *The 69<sup>th</sup>*  
*International Symposium on Molecular*  
*Spectroscopy*, TE02,  
Champaign-Urbana, Illinois, June  
16-20, 2014

H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 分子錯体のフーリエ変換マイク  
ロ波分光, 原田賢介・田中桂一・久保田裕  
文・岡林利明, 第14回分子分光研究会  
L29 東京大学駒場キャンパス 東京都目  
黒区 2014年5月16-17日

H<sub>2</sub>S-AuSHのFTMW分光, 岡林利明・久  
保田裕文, 第14回分子分光研究会 L31  
東京大学駒場キャンパス 東京都目黒区  
2014年5月16-17日

AgOH, AgSHのフーリエ変換マイクロ波  
分光, 橋本壽・久保田裕文・岡林利明,  
第7回分子科学討論会2013 1P001 京都  
テルサ 京都市 2013年9月24-27日

AgCN, AuCNのフーリエ変換マイクロ波  
分光, 久保田裕文・中根綾・岡林利明・第  
7 回分子科学討論会2013 1P002 京都テ  
ルサ 京都市 2013年9月24-27日

AuSHのマイクロ波分光, 久保田裕文・内  
田将太・岡林恵美・岡林利明, 第13回分子  
分光研究会L6 岡山大学 岡山市 2013年  
5月17-18日

“Radio searches for interstellar  
carbon-chains HC<sub>4</sub>OH and H<sub>2</sub>CCC”, M.  
Araki, S. Takano, H. Yamabe, N.  
Koshikawa, K. Tsukiyama, A. Nakane,  
T. Okabayashi, A. Kunimatsu, and N.  
Kuze, *Workshop on Interstellar Matter*  
*2012*, Hokkaido University, Sapporo,  
October 17-19, 2012.

振電励起状態におけるNiCl のマイクロ  
波分光, 岡林恵美・村瀬浩一・谷本光敏・  
岡林利明, 第6回分子科学討論会2012  
4P014 東京大学 東京都文京区 2012年9  
月18-21日

CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> のマイクロ波スペクトル, 酒井  
翔平・谷口琴美・尾関博之・岡林利明・  
Stephane Bailleux・Denis Dufлот・  
William Bailey, 第6回分子科学討論会  
2012 3P006 東京大学 東京都文京区  
2012年9月18-21日

貨幣金属モノアセチリド (AgCCH,  
AuCCH) のマイクロ波分光, 久保田裕  
文・岡林利明・荒木光典・久世信彦, 第6  
回分子科学討論会2012 2P012 東京大学  
東京都文京区 2012年9月18-21日

直線炭素鎖アルコールHC<sub>4</sub>OHのマイク  
ロ波分光, 國松亜利沙・田辺沙織・小川智  
史・久世信彦・中根綾・岡林利明・荒木  
光典, 第6回分子科学討論会2012 1P125  
東京大学 東京都文京区 2012年9月18-21  
日

CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>のマイクロ波スペクトル, 尾関博  
之・酒井翔平・谷口琴美・岡林利明・  
Stephane Bailleux・Denis Dufлот・  
William Bailey, 第15回ヨウ素学会シン

ポシウム 千葉大学西千葉キャンパス 千葉市 2012年9月11日

“Microwave spectra of the linear carbon-chain alcohol HC<sub>4</sub>OH”, Arisa Kunimatsu, Saori Tanabe, Satoshi Ogawa, Nobuhiko Kuze, Aya Nakane, Toshiaki Okabayashi, and Mitsunori Araki, *The 22<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Prague, Czech Republic, September 4-8, 2012

AuS のマイクロ波分光, 水野翔平・徳元美春・岡林利明, 第12回分子分光研究会 L4 上智大学四谷キャンパス 東京都千代田区 2012年5月18-19日

貨幣金属モノアセチリド (AgCCH, AuCCH) のFTMW分光, 久保田裕文・岡林利明・荒木光典・久世信彦, 第12回分子分光研究会 L5 上智大学四谷キャンパス 東京都千代田区 2012年5月18-19日

コバルトモノニトロシルCoNO・コバルトモノカルボニルCoCOのフーリエ変換マイクロ波分光, 岡林利明・松本達史・小山貴裕・谷本光敏, 第5回分子科学討論会 2011 1P006 札幌コンベンションセンター 札幌市 2011年9月20-23日

“A search for interstellar carbon-chain alcohol HC<sub>4</sub>OH in the star forming region L1527”, Mitsunori Araki, Shuro Takano, Hiromichi Yamabe, Naohiro Koshikawa, Koichi Tsukiyama, Aya Nakane, Toshiaki Okabayashi, Arisa Kunimatsu, and Nobuhiko Kuze, *The 66<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy*, WF06,

Columbus, Ohio, June 20-24, 2011

一塩化パラジウムPdCl のマイクロ波分光, 岡林利明・喜瀬勇太, 第11回分子分光研究会 広島市立大学 広島市 2011年5月20-21日

直線炭素鎖アルコールHC<sub>4</sub>OH のマイクロ波分光, 國松亜利沙・田辺沙織・小川智史・久世信彦・中根綾・岡林利明・荒木光典, 第11回分子分光研究会 広島市立大学 広島市 2011年5月20-21日

直線炭素鎖アルコールHC<sub>4</sub>OH : 星形成領域L1527と暗黒星雲TMC-1での探査, 荒木光典・高野秀路・工藤沙紀・茅根彩花・梅木博也・山辺裕路・築山光一・中根綾・岡林利明・國松亜利沙・久世信彦, 第11回分子分光研究会 広島市立大学 広島市 2011年5月20-21日

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

岡林 利明 (OKABAYASHI TOSHIAKI)

静岡大学・理学研究科・教授

研究者番号 : 70224045